

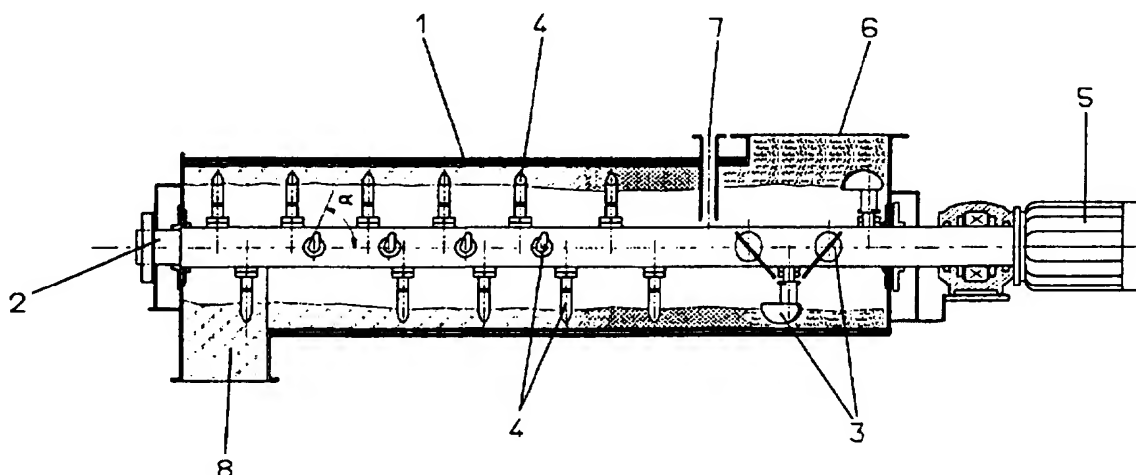
**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



|   |  |  |
|---|--|--|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>C08B 1/00, C08L 1/02, D01D 1/02, C08J 3/09 // C08L 3:02</b>  | <b>A1</b>  | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/33221</b><br><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 24. Oktober 1996 (24.10.96) |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/AT95/00099<br><br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 23. Mai 1995 (23.05.95)<br><br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>A 673/95                      19. April 1995 (19.04.95)                      AT<br><br><b>(71) Anmelder:</b> LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT];<br>Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).<br><br><b>(72) Erfinder:</b> ZIKELI, Stefan; Schacha 14, A-4844 Regau (AT).<br>HINTERHOLZER, Peter; Mitterweg 21, A-4861 Schörfing (AT).<br><br><b>(74) Anwalt:</b> SCHWARZ, Albin; Kopecky & Schwarz, Wipplinger-<br>strasse 32/22, A-1010 Wien (AT). | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |  |

**(54) Title:** CELLULOSE SUSPENSION PRODUCTION PROCESS

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER CELLULOSESUSPENSION



**(57) Abstract**

A process is disclosed for producing a cellulose suspension in a liquid, aqueous tertiary amine oxide by mixing crushed cellulose with liquid, aqueous tertiary amine oxide. The process is characterised in that (A) crushed cellulose is contacted with liquid, aqueous tertiary amine oxide, forming a first mixture; (b) said first mixture is mechanically spread in a layer on a surface and conveyed on said layer while being intensively mixed, until a homogeneous suspension is formed that is then removed from the surface, and (C) steps (A) and (B) are continuously carried out.

# **(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Suspension von Cellulose in einem flüssigen, wäßrigen tertiären Aminoxid, indem zerkleinerte Cellulose mit dem flüssigen, wäßrigen tertiären Aminoxid vermischt wird, welches Verfahren darin besteht, daß (A) die zerkleinerte Cellulose mit dem flüssigen, wäßrigen tertiären Aminoxid in Kontakt gebracht und eine erste Mischung gebildet wird, und (B) diese erste Mischung auf einer Fläche mechanisch schichtartig ausgebreitet und unter intensivem Mischen über diese Fläche transportiert wird, bis eine homogene Suspension gebildet ist, die von der Fläche abgenommen wird, wobei (C) die Maßnahmen (A) und (B) kontinuierlich ausgeführt werden.

## **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien                       | GB | Vereinigtes Königreich            | MX | Mexiko                         |
| AT | Österreich                     | GE | Georgien                          | NE | Niger                          |
| AU | Australien                     | GN | Guinea                            | NL | Niederlande                    |
| BB | Barbados                       | GR | Griechenland                      | NO | Norwegen                       |
| BE | Belgien                        | HU | Ungarn                            | NZ | Neuseeland                     |
| BF | Burkina Faso                   | IE | Irland                            | PL | Polen                          |
| BG | Bulgarien                      | IT | Italien                           | PT | Portugal                       |
| BJ | Benin                          | JP | Japan                             | RO | Rumänien                       |
| BR | Brasilien                      | KE | Kenya                             | RU | Russische Föderation           |
| BY | Belarus                        | KG | Kirgisistan                       | SD | Sudan                          |
| CA | Kanada                         | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea                    | SG | Singapur                       |
| CG | Kongo                          | KZ | Kasachstan                        | SI | Slowenien                      |
| CH | Schweiz                        | LI | Liechtenstein                     | SK | Slowakei                       |
| CI | Côte d'Ivoire                  | LK | Sri Lanka                         | SN | Senegal                        |
| CM | Kamerun                        | LR | Liberia                           | SZ | Swasiland                      |
| CN | China                          | LK | Litauen                           | TD | Tschad                         |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TG | Togo                           |
| CZ | Tschechische Republik          | LV | Lettland                          | TJ | Tadschikistan                  |
| DE | Deutschland                    | MC | Monaco                            | TT | Trinidad und Tobago            |
| DK | Dänemark                       | MD | Republik Moldau                   | UA | Ukraine                        |
| EE | Estland                        | MG | Madagaskar                        | UG | Uganda                         |
| ES | Spanien                        | ML | Mali                              | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland                       | MN | Mongolei                          | UZ | Usbekistan                     |
| FR | Frankreich                     | MR | Mauretanien                       | VN | Vietnam                        |
| GA | Gabon                          | MW | Malawi                            |    |                                |

Verfahren zur Herstellung einer Cellulosesuspension

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Suspension von Cellulose in einem in flüssiger Form vorliegenden tertiären Aminoxid, sowie ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, wie Folien, Fasern und Membranen.

Seit einigen Jahrzehnten wird nach Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper gesucht, welche das heute in großem Maßstab angewendete Viskoseverfahren ersetzen sollen. Als eine nicht zuletzt wegen einer besseren Umweltverträglichkeit interessante Alternative hat sich dabei herauskristallisiert, Cellulose ohne Derivatisierung in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper, z.B. Fasern und Folien, zu extrudieren. Solcherart extrudierte Fasern erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell. Unter einem organischen Lösungsmittel wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser sehr gut zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei in erster Linie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere Aminoxide sind z.B. in der EP-A - 0 553 070 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung formbarer Celluloselösungen ist z.B. aus der EP-A - 0 356 419 bekannt.

In der US-A - 4,246,221 ist ein Aminoxidverfahren zur Herstellung spinnbarer Celluloselösungen beschrieben, welches als Ausgangsmaterial u.a. eine Mischung von Cellulose in flüssigem, wäßrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Gemäß diesem Verfahren wird in einer diskontinuierlich

arbeitenden Mischvorrichtung eine Suspension von Cellulose in der wäßrigen Aminoxidlösung hergestellt und das Gemisch gleichzeitig unter vermindertem Druck erhitzt, wobei Wasser abgezogen wird und eine erste Lösung hergestellt wird, die nach Filtration und Nachbearbeitung in einem Extruder in eine formbare Lösung übergeführt wird. Ein Nachteil dieses vorbekannten Verfahrens ist die diskontinuierliche Herstellung der Cellulosesuspension im Mischer. Dieser diskontinuierliche Anfangsschritt macht das gesamte Aminoxidverfahren diskontinuierlich, was nachteilig ist, da jeder Formgebungsprozeß, z.B. das Spinnen zu Fasern, am besten kontinuierlich durchgeführt wird.

Aus der WO 94/28217 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Vormischung auf Basis von Cellulose bekannt, aus welcher eine formbare Celluloselösung hergestellt werden kann. Gemäß diesem Verfahren wird zerkleinerte Cellulose und eine Aminoxidlösung in eine horizontal gelagerte, zylindrische Mischkammer eingebracht, welche einen Rotor mit axial beabstandeten Röhrelementen aufweist. Die Mischung wird in der Mischkammer gerührt, indem der Rotor mit einer Geschwindigkeit von 40 bis 80 Umdrehungen pro Minute gedreht wird. Vorzugsweise wird die Mischung in der Mischkammer auf einer Temperatur oberhalb 65°C gehalten. Dieses Verfahrens weist jedoch die folgenden Nachteile auf:

1. Das Verfahren nimmt viel Zeit in Anspruch, da u.a. die Aminoxidlösung und die Cellulose nicht gleichzeitig in die Mischkammer eingebracht werden können, sondern nacheinander eingebracht werden müssen.
2. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß es nur diskontinuierlich durchgeführt werden kann, wobei für jede Charge rund 21 Minuten benötigt wird.
3. Aufgrund der diskontinuierlichen Arbeitsweise müssen zwei derartige Mischer betrieben werden, um die Cellulose/Aminoxid-Mischung kontinuierlich an eine

Vorrichtung abgeben zu können, in welcher die Celluloselösung hergestellt und kontinuierlich z.B. an eine Spinnmaschine abgegeben wird.

4. Die Verwendung von zwei Mischern bedeutet wiederum, daß sämtliche Vorrichtungen, wie Lagertanks, Leitungen, Pumpen, Filter etc., die zwischen den Mischern und der Spinnmaschine geschaltet sind, ebenfalls zweifach vorhanden sein müssen. Dies führt naturgemäß zu einem beträchtlichen technischen und finanziellen Mehraufwand.
5. Ein weiterer Nachteil ist darin zu sehen, daß pro Charge relativ große Mengen Aminoxid verarbeitet werden. Diese großen Mengen stellen ein Sicherheitsrisiko dar, da tertiäre Aminoxide bei erhöhter Temperatur instabil sind und zu Zersetzung neigen.
6. Diskontinuierlich betriebene Mischer sind darüberhinaus schlecht zu entleeren.

Die vorliegende Erfindung stellt sich somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die oben genannten Nachteile nicht aufweist und gemäß welchem aus zerkleinerter Cellulose und einer wäßrigen Aminoxidlösung in einem einzigen Schritt und mit hoher Geschwindigkeit eine homogene Cellulosesuspension hergestellt werden kann, die als Ausgangsprodukt für das Aminoxidverfahren verwendbar ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Suspension von Cellulose in einem flüssigen, wäßrigen tertiären Aminoxid, wobei zerkleinerte Cellulose mit dem flüssigen, wäßrigen tertiären Aminoxid vermischt wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß

- (A) die zerkleinerte Cellulose mit dem flüssigen, wäßrigen tertiären Aminoxid in Kontakt gebracht und eine erste Mischung gebildet wird, und
- (B) diese erste Mischung auf einer Fläche mechanisch schichtartig ausgebreitet und unter intensivem Mischen

über diese Fläche transportiert wird, bis eine homogene Suspension gebildet ist, die von der Fläche abgenommen wird, wobei

- (C) die Maßnahmen (A) und (B) kontinuierlich ausgeführt werden.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß durch Anwendung der Schichttechnik, insbesondere der Dünnschichttechnik, eine homogene Cellulosesuspension auf einfache und schnelle Weise hergestellt werden kann.

Es hat sich ferner gezeigt, daß es im erfindungsgemäßen Verfahren auch auf einfache Weise möglich ist, mit der Cellulose Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, Dispergiermittel, Spinnhilfen, reaktivitätsverbessernde Reagenzien, Inkorporationsmedien anorganischer oder organischer Natur (Baryt, Aktivkohle,  $\text{SiO}_2$ , CMC, Modifikatoren (Polyethylenglykole) und andere Polymere, wie z.B. Nylon; Farbstoffe, homogen einzumischen. Dies ist für eine volle Entfaltung der Wirkung dieser Hilfsstoffe von entscheidender Bedeutung. Es hat sich ferner gezeigt, daß ein derartiges Dazumischen die Bildung der homogenen Suspension nicht verlangsamt.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß als das flüssige, wäßrige tertiäre Aminoxid, in welchem die zerkleinerte Cellulose suspendiert wird, eine bei Raumtemperatur flüssige wäßrige Lösung des tertiären Aminoxides und ein geschmolzenes, tertiäres Aminoxidhydrat eingesetzt werden können.

Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein flüssiges, wäßriges tertiäres Aminoxid eingesetzt, welches eine Temperatur im Bereich von 50 bis 85°C aufweist.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Cellulose vorteilhaft während einer Zeit von 1 bis 5 Minuten über die

Fläche transportiert. Dies bedeutet, daß die Cellulosesuspension bereits innerhalb weniger Minuten in homogener Form auf kontinuierliche Weise erhalten wird. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt somit eine wesentliche Vereinfachung des Aminoxidverfahrens dar.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem indirekt beheizbaren oder kühlbaren, mit einer Röhreinrichtung versehenen Gefäß, welches als zylindrischer Behälter mit einem zentrisch gelagerten Rotor und daran angesetzten Röhrelementen, die einen Neigungswinkel  $\alpha$  zur Achse des Rotors bilden, zum Mischen und Transportieren der mit dem flüssigen, wäßrigen tertiären Aminoxid in Kontakt gebrachten Cellulose ausgebildet ist, wobei der radiale Abstand der Röhrelemente zur Innenwand des Behälters maximal 20 mm beträgt und im oberen Teil des Behälters Einlässe für die zerkleinerte Cellulose und das flüssige, wäßrige tertiäre Aminoxid und im unteren Teil ein Auslaß für die homogene Suspension vorgesehen ist.

Vorteilhaft wird eine Vorrichtung verwendet, bei welcher der Neigungswinkel  $\alpha$  verstellbar ist.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer formbaren Celluloselösung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß eine gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte homogene Suspension unter Abdampfung von Wasser zu einer formbaren Celluloselösung verarbeitet wird. Die Herstellung der Celluloselösung wird zweckmäßig in einem Dünnschichtbehandlungsapparat durchgeführt. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in der EP-A - 0 356 419 beschrieben. Eine Ausführungsform eines Dünnschichtbehandlungsapparates ist beispielsweise ein sogenannter Filmtruder, wie er von der Firma Buss AG (Schweiz)

hergestellt wird. Ein Dünnschichtbehandlungsapparat ist auch in der DE-OS 2 011 493 beschrieben.

Die im Jahre 1994 veröffentlichte WO 94/06530 benützt die aus der EP-A - 0 356 419 vorbekannte Dünnschichttechnik, um aus einer Mischung von Cellulose in einer wäßrigen Lösung eines tertiären Aminoxides zu einer formbaren Lösung zu gelangen. Das Verfahren wird analog einer in der EP-A - 0 356 419 vorbeschriebenen Ausführungsform in einem Filmtruder durchgeführt. Das Verfahren der WO 94/06530 stellt sich die Aufgabe, Energie zu sparen und schlägt zur Lösung dieser Aufgabe vor, den Rotor langsamer zu drehen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, das darin besteht, daß eine erfindungsgemäß hergestellte Cellulosesuspension in eine formbare Celluloselösung übergeführt wird, welche anschließend in an sich bekannter Weise zu Folien, Fasern, Membranen oder anderen Formkörpern verarbeitet wird.

Die erfindungsgemäß hergestellte Suspension kann über ein Dosiergerät direkt in den Filmtruder gespeist und dort zur Lösung verarbeitet werden. Auch ein Entgasungsextruder eignet sich zur Lösungsherstellung. In letzterem Fall muß die Suspension jedoch in konzentriertem Zustand vorliegen, da ein Entgasungsextruder nur eine sehr beschränkte Abdampfkapazität besitzt. Die erfindungsgemäß hergestellte Suspension kann auch in anderen Vorrichtungen in die Celluloselösung übergeführt werden. Ferner kann die Suspension vor der Überführung in die Lösung noch zusätzlich einem Mahlschritt unterworfen werden.

An Hand der beigefügten Zeichnung wird eine Vorrichtung beschrieben, in welcher das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut ausgeführt werden kann. Die Zeichnung zeigt schematisch den Aufbau eines erfindungsgemäß verwendeten Mischers. Derartige Mischer werden beispielsweise als



Ringschichtmischer von der Firma Draiswerke GmbH, Mannheim, Deutschland, unter der Bezeichnung K-TT in den Handel gebracht.

Die Figur zeigt schematisch einen Längsschnitt eines horizontal aufgestellten Mixers, der im wesentlichen aus einem zylindrischen Behälter 1 mit einem Doppelmantel für eine indirekte Beheizung oder Kühlung des zu verarbeitenden Gutes, einem im Behälter 1 zentrisch gelagerten Rotor 2 mit daran angesetzten Transportblättern 3 und stachelförmigen Elementen 4. Der Rotor 2 wird mittels eines Motors 5 angetrieben.

Die zerkleinerte Cellulose wird über die Einlaßöffnung 6 in den zylindrischen Behälter 1 eingebracht, von den Transportblättern 3 erfaßt und in das Innere des Behälters 1 transportiert. Der Rotor 2 wird dabei so schnell gedreht, daß die zerkleinerte Cellulose von den Transportblättern aufgrund der Fliehkraft an die zylindrische Wand des Behälters geworfen wird und dort in Form einer Schicht in das Innere des Behälters 1 transportiert wird.

Die flüssige, wäßrige Aminoxidlösung wird über das Zugaberohr 7 dem Behälter zugegeben. Das Zugaberohr 7 reicht fast bis an den Rotor 2 und ist naturgemäß in einer Lücke zwischen benachbarten Transportblättern bzw. stachelförmigen Elementen angeordnet, so daß die Drehung des Rotors 2 nicht behindert wird. Durch die der Aminoxidlösung verliehenen Fliehkraft wird sie radial nach außen weggeschleudert, benetzt die Cellulose zunächst und es entsteht eine Mischung. Dieses Benetzungsstadium ist in der Figur schraffiert dargestellt. In Abhängigkeit von der Intensität des Mischens und dem Verhältnis von Aminoxidlösung zu Cellulose wird während des Transportes der Mischung über die Wand des Behälters 1 eine homogene Suspension gebildet, die über die Öffnung 8 entnommen wird und entweder sofort oder nach einer weiteren Bearbeitung,

z.B. einem Mahlschritt, zur Herstellung der Celluloselösung verwendet werden kann.

Die stachelförmigen Elemente 4 sind etwas zur Achse des Rotors 2 geneigt und können auf diese Weise die Suspension weitertransportieren. Wesentlich ist, daß der Rotor so schnell gedreht wird, daß das Cellulose/Aminoxidgemisch an die Behälterwand geworfen wird und dort eine Schicht bildet. Ist der Radius des Behälters beispielsweise 15 cm, so ist eine beispielhafte Drehzahl des Rotors etwa 700 Umdrehungen pro Minute, um eine Schicht ausbilden zu können.

Die Erfindung wird mit dem folgenden Beispiel noch näher erläutert.

#### Beispiel

Zur Herstellung der Suspension wurde ein sogenannter Ringschichtmischer K-TT 80 (aus Edelstahl) der Firma Draiswerke GmbH, Mannheim, Deutschland, verwendet. Die Funktionsweise dieses Mixers ist oben an Hand der Zeichnung beschrieben.

Der Ringschichtmischer wurde pro Stunde kontinuierlich mit 55 kg zerkleinerter Cellulose mit einer Partikelgröße von maximal 4 mm und 375 kg einer wäßrigen Lösung enthaltend 75 Masse% NMMO beschickt. Als Heizmedium diente Wasser mit einer Temperatur von 75°C. Im Ringschichtmischer herrschte Normaldruck. Der Rotor wurde mit 700 Umdrehungen pro Minute gedreht.

Es konnten pro Stunde 430 kg homogene Suspension mit einer Trockenstoffdicke von 12,8 Masse% Cellulose und einer Temperatur von 65°C aus dem Ringschichtmischer erhalten werden.

Die im Ringschichtmischer hergestellte Suspension wurde gemäß dem in der EP-A - 0 356 419 beschriebenen Verfahren mit einer Temperatur von 75°C in einen Filmtruder der Type Buss HS 0200 mit einer Geschwindigkeit von 430 kg/h eingespeist und dort in eine formbare Lösung mit einer Cellulosekonzentration von 15,0% übergeführt. Die Heizfläche des Filmtruders wurde mit Sattdampf von 142°C beheizt. Die Umfangsgeschwindigkeit des Rotors betrug 4 m/s und der Druck im Filmtruder betrug 50 mbar. Es wurden etwa 63 kg Wasserdampf pro Stunde abgezogen.

Mit den obigen Verfahrensparametern konnten pro Stunde etwa 367 kg formbare Celluloselösung mit einer Temperatur von 105°C aus dem Filmtruder abgezogen werden.

Die erhaltene formbare Lösung enthielt keine ungelösten Celluloseeteilchen (mikroskopische Untersuchung), war entgast und konnte problemlos mit den aus der WO 93/19230 bzw. der WO 95/07811 bekannten Verfahren der Anmelderin zu Fasern bzw. Folien verarbeitet werden.

Die Verweilzeit der Cellulose im Ringschichtmischer betrug 2 Minuten. Dies bedeutet, daß es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, in lediglich einigen wenigen Minuten aus den Ausgangsstoffen Cellulose und Aminoxydlösung eine homogene Suspension herzustellen, welche problemlos in eine formbare Celluloselösung übergeführt werden kann.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Suspension von Cellulose in einem flüssigen, wäßrigen tertiären Aminoxid, indem zerkleinerte Cellulose mit dem flüssigen, wäßrigen tertiären Aminoxid vermischt wird, dadurch gekennzeichnet, daß
  - (A) die zerkleinerte Cellulose mit dem flüssigen, wäßrigen tertiären Aminoxid in Kontakt gebracht und eine erste Mischung gebildet wird, und
  - (B) diese erste Mischung auf einer Fläche mechanisch schichtartig ausgebreitet und unter intensivem Mischen über diese Fläche transportiert wird, bis eine homogene Suspension gebildet ist, die von der Fläche abgenommen wird, wobei
  - (C) die Maßnahmen (A) und (B) kontinuierlich ausgeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als das flüssige, wäßrige tertiäre Aminoxid eine wäßrige Lösung des tertiären Aminoxides eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als das flüssige, wäßrige tertiäre Aminoxid ein geschmolzenes, tertiäres Aminoxidhydrat eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein flüssiges, wäßriges tertiäres Aminoxid eingesetzt wird, welches eine Temperatur im Bereich von 50 bis 85°C aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mit dem flüssigen, wäßrigen tertiären Aminoxid in Kontakt gebrachte Cellulose während einer Zeitspanne von 1 bis 5 Minuten über die Fläche transportiert wird.
6. Verwendung einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit einem indirekt beheizbaren oder kühlbaren, mit einer Röhreinrichtung versehenen Gefäß, welches als zylindrischer Behälter (1) mit einem zentrisch gelagerten Rotor (2) und daran angesetzten Röhrelementen (3, 4), die einen Neigungswinkel  $\alpha$  zur Achse des Rotors (2) bilden, zum Mischen und Transportieren der mit dem flüssigen, wäßrigen tertiären Aminoxid in Kontakt gebrachten Cellulose ausgebildet ist, wobei der radiale Abstand der Röhrelemente (3, 4) zur Innenwand des Behälters maximal 20 mm beträgt und im oberen Teil des Behälters (1) Einlässe (6, 7) für die zerkleinerte Cellulose und das flüssige, wäßrige tertiäre Aminoxid und im unteren Teil ein Auslaß (8) für die homogene Suspension vorgesehen ist.
7. Verwendung einer Vorrichtung gemäß Anspruch 6, bei welcher der Neigungswinkel  $\alpha$  verstellbar ist.
8. Verfahren zur Herstellung einer formbaren Celluloselösung, dadurch gekennzeichnet, daß eine gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 hergestellte homogene Suspension unter Abdampfung von Wasser zu einer formbaren Celluloselösung verarbeitet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, d.g., daß es in einem Dünnschichtbehandlungsapparat durchgeführt wird.
10. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß eine gemäß Anspruch 8 hergestellte formbare Celluloselösung in an sich bekannter Weise zu Folien, Fasern, Membranen oder anderen Formkörpern verarbeitet wird.

1/1

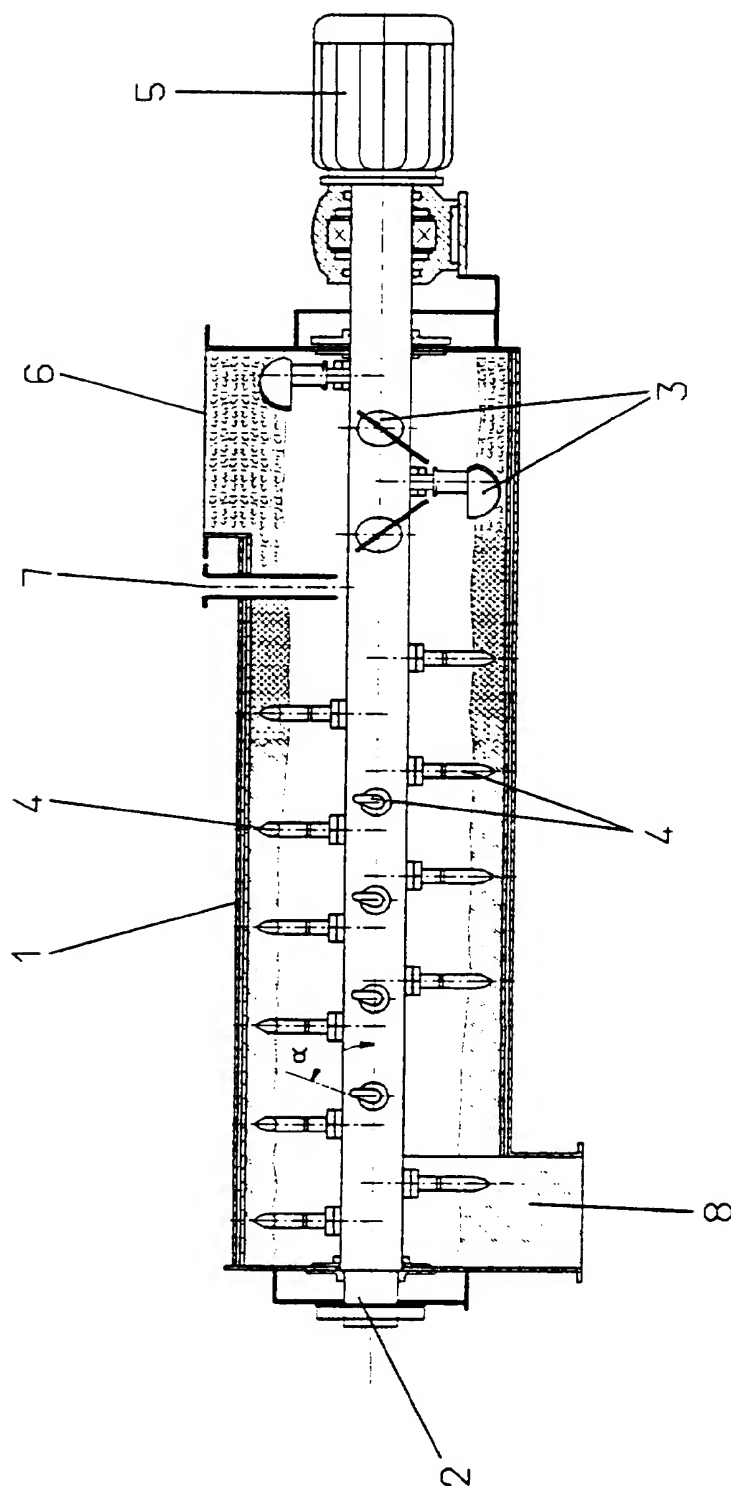


Fig. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC1/AT 95/00099

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08B1/00 C08L1/02 D01D1/02 C08J3/09 //C08L3:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08B C08L D01D C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | WO,A,94 28217 (COURTAULDS FIBRES LIMITED)<br>8 December 1994<br>cited in the application<br>see abstract; figure 4<br>see page 11, line 12 - line 29<br>see claims<br>--- | 1,2,4,6,<br>8-10      |
| A          | WO,A,94 06530 (COURTAULDS FIBRES LIMITED)<br>31 March 1994<br>cited in the application<br>see abstract<br>see claims<br>---   | 8-10                  |
| A          | EP,A,0 356 419 (LENZING<br>AKTIENGESELLSCHAFT) 28 February 1990<br>cited in the application<br>see abstract; figure 1<br>---  | 8-10                  |
|            | ---<br>-/--   |                       |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 1996

Date of mailing of the international search report

28.02.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PC1/AT 95/00099

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages             | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | DD,A,226 573 (VEB CHEMIEFASERKOMB<br>SCHWARZA) 28 August 1985<br>see the whole document<br>--- | 1,8                   |
| A          | US,A,4 416 698 (C. C. MC CORSLEY) 22<br>November 1983<br>-----                                 |                       |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 95/00099

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---------------------|--|--|
| WO-A-9428217                              | 08-12-94            | US-A- 5413631<br>AU-B- 6728694<br>FI-A- 955651<br>NO-A- 954745   | 09-05-95<br>20-12-94<br>23-11-95<br>23-11-95   |
| WO-A-9406530                              | 31-03-94            | AU-B- 4825193<br>CA-A- 2142620<br>EP-A- 0660743<br>FI-A- 951245<br>HU-A- 70089<br>PL-A- 308138   | 12-04-94<br>31-03-94<br>05-07-95<br>16-03-95<br>28-09-95<br>24-07-95   |
| EP-A-356419                               | 28-02-90            | AT-B- 392972<br>CA-A- 1334322<br>CN-B- 1026591<br>HK-A- 153095<br>JP-A- 2127434<br>NO-B- 175264<br>PL-B- 163715<br>SU-A- 1797630<br>US-A- 5094690<br>US-A- 5330567   | 25-07-91<br>14-02-95<br>16-11-94<br>29-09-95<br>16-05-90<br>13-06-94<br>29-04-94<br>23-02-93<br>10-03-92<br>19-07-94   |
| DD-A-226573                               |                     | NONE   |  |
| US-A-4416698                              | 22-11-83            | US-A- 4246221<br>US-A- 4144080<br>AT-B- 387792<br>AU-B- 4593779<br>BE-A- 875323<br>CA-A- 1141913<br>DE-A- 2913589<br>FR-A, B 2450293<br>GB-A, B 2043525<br>JP-C- 1308043<br>JP-A- 55118928<br>JP-B- 60028848<br>NL-A- 7902782<br>SE-B- 444191<br>SE-A- 7902733 | 20-01-81<br>13-03-79<br>10-03-89<br>04-09-80<br>04-10-79<br>01-03-83<br>11-09-80<br>26-09-80<br>08-10-80<br>13-03-86<br>12-09-80<br>06-07-85<br>04-09-80<br>24-03-86<br>03-09-80 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 95/00099

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A-4416698                              |                     | AR-A- 225004               | 15-02-82            |
|   |                     | AT-B- 364900               | 25-11-81            |
|   |                     | AU-B- 3814778              | 24-01-80            |
|   |                     | BE-A- 868737               | 03-11-78            |
|   |                     | CA-A- 1116808              | 26-01-82            |
|   |                     | DE-A- 2830685              | 15-02-79            |
|   |                     | FR-A, B 2398774            | 23-02-79            |
|   |                     | GB-A, B 2001320            | 31-01-79            |
|   |                     | JP-C- 1048126              | 28-05-81            |
|   |                     | JP-A- 54024963             | 24-02-79            |
|   |                     | JP-B- 55041693             | 25-10-80            |
|   |                     | LU-A- 79932                | 07-12-78            |
|   |                     | NL-A- 7807421              | 30-01-79            |
|   |                     | SE-B- 445926               | 28-07-86            |
|   |                     | SE-A- 7808039              | 27-01-79            |
|   |                     | AT-B- 365663               | 10-02-82            |
|   |                     | AU-B- 4066878              | 17-04-80            |
|   |                     | BE-A- 871428               | 20-04-79            |
|   |                     | CA-A- 1135918              | 23-11-82            |
|   |                     | DE-A- 2844163              | 03-05-79            |
|   |                     | FR-A- 2407280              | 25-05-79            |
|   |                     | GB-A, B 2007147            | 16-05-79            |
|   |                     | JP-C- 1159007              | 25-07-83            |
|   |                     | JP-A- 54073919             | 13-06-79            |
|   |                     | JP-B- 57049656             | 23-10-82            |
|   |                     | NL-A- 7810788              | 02-05-79            |
|   |                     | SE-B- 451856               | 02-11-87            |
|   |                     | SE-A- 7811241              | 01-05-79            |
| -----                                     |                     |                            |                     |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/AT 95/00099

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 C08B1/00 C08L1/02 D01D1/02 C08J3/09 //C08L3:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C08B C08L D01D C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | WO,A,94 28217 (COURTAULDS FIBRES LIMITED)<br>8.Dezember 1994<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Zusammenfassung; Abbildung 4<br>siehe Seite 11, Zeile 12 - Zeile 29<br>siehe Ansprüche<br>--- | 1,2,4,6,<br>8-10   |
| A          | WO,A,94 06530 (COURTAULDS FIBRES LIMITED)<br>31.März 1994<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Zusammenfassung<br>siehe Ansprüche<br>---  | 8-10               |
| A          | EP,A,0 356 419 (LENZING<br>AKTIENGESellschaft) 28.Februar 1990<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Zusammenfassung; Abbildung 1<br>---<br>-/--   | 8-10               |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Januar 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28.02.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mazet, J-F

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PC 1/AT 95/00099

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|--|--|--------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A  | DD,A,226 573 (VEB CHEMIEFASERKOMB<br>SCHWARZA) 28.August 1985<br>siehe das ganze Dokument<br>---   | 1,8                |
| A  | US,A,4 416 698 (C. C. MC CORSLEY)<br>22.November 1983<br>-----                                     |                    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC1/AT 95/00099

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|-------------------------------|--|--|
| WO-A-9428217                                       | 08-12-94                      | US-A- 5413631<br>AU-B- 6728694<br>FI-A- 955651<br>NO-A- 954745   | 09-05-95<br>20-12-94<br>23-11-95<br>23-11-95   |
| WO-A-9406530                                       | 31-03-94                      | AU-B- 4825193<br>CA-A- 2142620<br>EP-A- 0660743<br>FI-A- 951245<br>HU-A- 70089<br>PL-A- 308138   | 12-04-94<br>31-03-94<br>05-07-95<br>16-03-95<br>28-09-95<br>24-07-95   |
| EP-A-356419  | 28-02-90                      | AT-B- 392972<br>CA-A- 1334322<br>CN-B- 1026591<br>HK-A- 153095<br>JP-A- 2127434<br>NO-B- 175264<br>PL-B- 163715<br>SU-A- 1797630<br>US-A- 5094690<br>US-A- 5330567   | 25-07-91<br>14-02-95<br>16-11-94<br>29-09-95<br>16-05-90<br>13-06-94<br>29-04-94<br>23-02-93<br>10-03-92<br>19-07-94   |
| DD-A-226573  |                               | KEINE  |  |
| US-A-4416698                                       | 22-11-83                      | US-A- 4246221<br>US-A- 4144080<br>AT-B- 387792<br>AU-B- 4593779<br>BE-A- 875323<br>CA-A- 1141913<br>DE-A- 2913589<br>FR-A, B 2450293<br>GB-A, B 2043525<br>JP-C- 1308043<br>JP-A- 55118928<br>JP-B- 60028848<br>NL-A- 7902782<br>SE-B- 444191<br>SE-A- 7902733 | 20-01-81<br>13-03-79<br>10-03-89<br>04-09-80<br>04-10-79<br>01-03-83<br>11-09-80<br>26-09-80<br>08-10-80<br>13-03-86<br>12-09-80<br>06-07-85<br>04-09-80<br>24-03-86<br>03-09-80 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC 1/AT 95/00099

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US-A-4416698                                       |                               | AR-A- 225004                      | 15-02-82                      |
|  |                               | AT-B- 364900                      | 25-11-81                      |
|  |                               | AU-B- 3814778                     | 24-01-80                      |
|  |                               | BE-A- 868737                      | 03-11-78                      |
|  |                               | CA-A- 1116808                     | 26-01-82                      |
|  |                               | DE-A- 2830685                     | 15-02-79                      |
|  |                               | FR-A, B 2398774                   | 23-02-79                      |
|  |                               | GB-A, B 2001320                   | 31-01-79                      |
|  |                               | JP-C- 1048126                     | 28-05-81                      |
|  |                               | JP-A- 54024963                    | 24-02-79                      |
|  |                               | JP-B- 55041693                    | 25-10-80                      |
|  |                               | LU-A- 79932                       | 07-12-78                      |
|  |                               | NL-A- 7807421                     | 30-01-79                      |
|  |                               | SE-B- 445926                      | 28-07-86                      |
|  |                               | SE-A- 7808039                     | 27-01-79                      |
|  |                               | AT-B- 365663                      | 10-02-82                      |
|  |                               | AU-B- 4066878                     | 17-04-80                      |
|  |                               | BE-A- 871428                      | 20-04-79                      |
|  |                               | CA-A- 1135918                     | 23-11-82                      |
|  |                               | DE-A- 2844163                     | 03-05-79                      |
|  |                               | FR-A- 2407280                     | 25-05-79                      |
|  |                               | GB-A, B 2007147                   | 16-05-79                      |
|  |                               | JP-C- 1159007                     | 25-07-83                      |
|  |                               | JP-A- 54073919                    | 13-06-79                      |
|  |                               | JP-B- 57049656                    | 23-10-82                      |
|  |                               | NL-A- 7810788                     | 02-05-79                      |
|  |                               | SE-B- 451856                      | 02-11-87                      |
|  |                               | SE-A- 7811241                     | 01-05-79                      |
| -----  |                               |                                   |                               |